

Matériaux inorganiques et hybrides bio-inspirés

Clément Sanchez est professeur au Collège de France, directeur du Laboratoire Chimie de la matière condensée de Paris, une unité mixte CNRS-Université Paris VI-Collège de France, et membre de l'Académie des Sciences. Au cours de ses travaux, il observe en particulier les formes et structures des matériaux de la nature et s'en inspire pour développer de nouveaux matériaux.

Les approches modernes bio-inspirées et biomimétiques de la chimie des matériaux intègrent la « chimie douce » et des procédés d'élaboration chimiques et physiques très variés. Elles permettent de rendre compatibles les composantes organiques ou biologiques fragiles avec les composantes minérales plus robustes pour créer des matériaux hybrides à structures hiérarchiques totalement originaux.

Cette chimie des matériaux est une science d'interfaces particulièrement intéressante permettant non seulement de dépasser les dichotomies habituelles entre chimie, biologie, physico-chimie, physique et ingénierie, mais aussi de gé-

nérer de nouvelles stratégies de synthèse basées sur un codage chimique de plus en plus précis.

Ces stratégies bio-inspirées sont en train de donner naissance à une véritable « chimie vectorielle » assemblant des édifices variés (nanoparticules, clusters, nanocomposites hybrides) dans des architectures hiérarchisées et multifonctionnelles de plus en plus complexes qui ouvriront sans aucun doute un jour la porte à des matériaux encore plus originaux, entièrement recyclables, autoréparables et pourquoi pas autorépliquables.

Dans cette science essentiellement pluridisciplinaire, il nous faut aborder les approches



Figure 1

À l'école de la nature, nous apprenons la créativité et la complexité de sa chimie pour s'en inspirer dans les développements des matériaux de la vie quotidienne :

A) profil du TGV Shinkansen, inspiré du profil du martin-pêcheur ;
 B) effet peau de requin utilisé pour des maillots de bain de compétition ;
 C) bionic de Mercedes inspiré par le poisson-coffre.

« bio-inspirés » et « biomimétiques » des matériaux avec beaucoup d'humilité, car depuis 3,8 milliards d'années, la nature a acquis une expérience que nous n'avons pas. Elle nous donne des leçons de durabilité sur de nombreux aspects¹ :

- « elle n'utilise que l'énergie dont elle a besoin (sa source principale est le soleil) ;
- elle adapte la forme à la fonction ;
- elle recycle tout ;
- elle parie sur la biodiversité ;
- elle travaille à partir des expertises locales ;
- elle limite les excès de l'intérieur ;
- elle utilise les contraintes comme source de créativité ».

1. Ces aspects ont été cités dans l'ouvrage : Benyus J. (2011). Biomimétisme, ed. DD.



La nature nous donne clairement des leçons de multidisciplinarité qui sont une véritable source d'inspiration. Aujourd'hui nous apprenons « à l'école du vivant » comment développer une « chimie douce », biomimétique (partie 2) ou bio-inspirée (partie 3), afin de concevoir des matériaux hybrides originaux dont les propriétés d'usage envahissent peu à peu notre quotidien².

La nature nous donne des leçons de multidisciplinarité et d'humilité

2. Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. (2011). Applications of Advanced Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials : from Laboratory to Market », *Chemical Society Reviews*, **40** : 696.

1 La chimie douce à l'école du vivant

1.1. Des matériaux quotidiens inspirés de la nature

Ce retour à l'école du vivant a permis de développer de nombreux matériaux biomimétiques ou bio-inspirés bien connus. Afin d'illustrer la réussite de ces approches, nous pouvons citer les exemples suivants, dont certains seront développés par la suite (**Figure 1**) :

- le profil du TGV Shinkansen, inspiré du profil du martin-pêcheur pour diminuer les effets de choc lors de la pénétration dans un milieu différent (**Figure 1A**) ;
- l'effet peau de requin utilisé pour des maillots de bain de

Figure 1

(suite)
D) les cristaux photoniques inspirés des ailes de papillons ;
E) le velcro inspiré de la fleur de bardane.

compétition³ dans lesquels les forces de frottement sont diminuées (**Figure 1B**) ;

– la forme du poisson-coffre qui a inspiré le bionic de Mercedes pour diminuer sa consommation énergétique (**Figure 1C**) ;

– les cristaux photoniques inspirés des structures géométriques des ailes de papillons responsables de leurs magnifiques couleurs (**Figure 1D**) ;

– les nanocomposites inspirés de l'os compact ou de la nacre des coquillages ;

– les hybrides auto-assemblés inspirés de la carapace du crabe (voir la **Figure 6**) ;

– les hybrides autoréparables inspirés du byssus des moules ;

– le velcro inspiré de la fleur de bardane (**Figure 1E**) ;

– les nouveaux adhésifs inspirés de la structure des pattes du lézard gecko (voir l'introduction d'**A. Lattes**) ;

– les diatomées avec leurs structures hiérarchiques poreuses intéressantes pour les capteurs et la catalyse ;

– le fil d'araignée intéressant pour ses extraordinaires propriétés mécaniques.

1.2. Des matériaux hybrides organiques et minéraux

Nous savons que les composantes minérales et les composantes organiques ou biologiques ont des propriétés très différentes :

– les céramiques, les verres ou la craie sont durs et cas-

sants, alors que de nombreux composés organiques ou biologiques sont plutôt plastiques et élastiques ;

– ce qui est minéral a généralement une stabilité thermique et temporelle élevée. Cette stabilité est plus faible pour les composés organiques, mais il existe des processus d'auto-réparation, et en particulier, la chimie organique et la biologie utilisent avec intelligence des processus de reconnaissance.

Les nombreux exemples cités nous montrent que la nature a su depuis longtemps effacer la dichotomie entre la chimie organique et la chimie minérale quand elle élabore ses matériaux. En effet, elle sait sans problème hybrider les propriétés antagonistes des composantes organiques et minérales quand elle élabore certains biomatériaux et des nanocomposites⁴ **organo-minéraux**, qui sont particulièrement performants. Elle effectue la plupart des réactions à température ambiante et minéralise des assemblages organiques constitués de biopolymères (protéines, polysaccharides⁵), comme illustré dans les exemples suivants :

– les cuticules de crustacés (leurs couches externes), dans lesquelles la partie minérale est du carbonate de calcium CaCO_3 et la partie organique qui constitue le gabarit est

4. Un nanocomposite est une solide constitué de plusieurs phases dont au moins l'une des dimensions est plus petite que cent nanomètres (1 nanomètre = 10^{-9} mètre).

5. Un polysaccharide est une macromolécule polymère constituée de l'enchaînement d'unités d'« oses » (sucres), telles que le glucose, le fructose, le ramanose, etc.

3. Voir aussi *La Chimie et le sport*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, R.A. Jacquesy, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2010.

principalement de la chitine, qui est un polysaccharide, et des protéines (voir le paragraphe 3.1 et la **Figure 6**) ;

– l'os humain, qui pour l'essentiel est du phosphate de calcium associé à une protéine principale, le collagène.

1.3. L'hybridation des matériaux dans la nature : une approche ascendante

La nature élabore des matériaux hybrides, selon une **approche ascendante**. En effet, tous les processus d'assemblage démarrent à une petite échelle (moléculaire ou macromoléculaire), et génèrent des structures et textures organisées en deux et trois dimensions qui servent de moules ou de gabarits (« template » en anglais). Ces organisations supramoléculaires sont couplées à des processus de minéralisation qui ont lieu bien entendu à température ambiante, de manière à ne pas détruire ces assemblages et leurs constituants organiques ou biologiques fragiles.

Si nous voulons ainsi nous inspirer de la nature, il faut tenir compte de ces concepts simples et élaborer des matériaux *via* une **approche chimique douce**⁶, permettant d'effectuer la minéralisation à des températures compatibles avec le monde organique et biologique. Ceci peut être réalisé en partant d'espèces moléculaires réactives et faciles à hybrider. La minéralisation peut avoir lieu par précipitation ou polycondensation de sels

métalliques, ou de petites molécules telles que les alcoxydes métalliques et les alcoxydes organo-modifiés, comme les organosilanes (voir plus bas).

1.4. Place à la chimie douce

Un exemple de processus simple de synthèse chimique douce peut être donné dans l'hydrolyse et la condensation de systèmes organo-siliciques, où le groupement $R-Si(OR)_3$ (en bleu sur la **Figure 2**) constitue le précurseur du réseau silicate, la partie minérale de l'hybride (en bleu, **Figure 2**). Les groupements Si-OR du silicium réagissent avec l'eau à température ambiante pour former des groupements réactifs Si-OH, conduisant à des précurseurs à base d'acide organo-silicique (**Figure 2A**). Ces unités se condensent ensuite progressivement pour former des réseaux de silicates formés d'enchaînements de tétraèdres dont les connectivités sont proches de celles que l'on obtient dans les verres (**Figure 2B**). Si la polymérisation se poursuit, elle conduit à la formation de dispersions colloïdales⁷ (sols), de gels ou de précipités qui peuvent être mis, par exemple sous la forme de poudres, de pièces monolithiques ou de films.

Il est ainsi possible de développer *via* cette chimie douce toute une série de polymères hybrides organo-minéraux possédant des structures et des fonctionnalités originales et très variées (**Figure 3**). Les

6. Voir : Livage J., *Vers une chimie écologique*, Le Monde, 26 octobre 1977.

7. Un colloïde dans un fluide forme une dispersion homogène de particules de dimensions nanométriques.

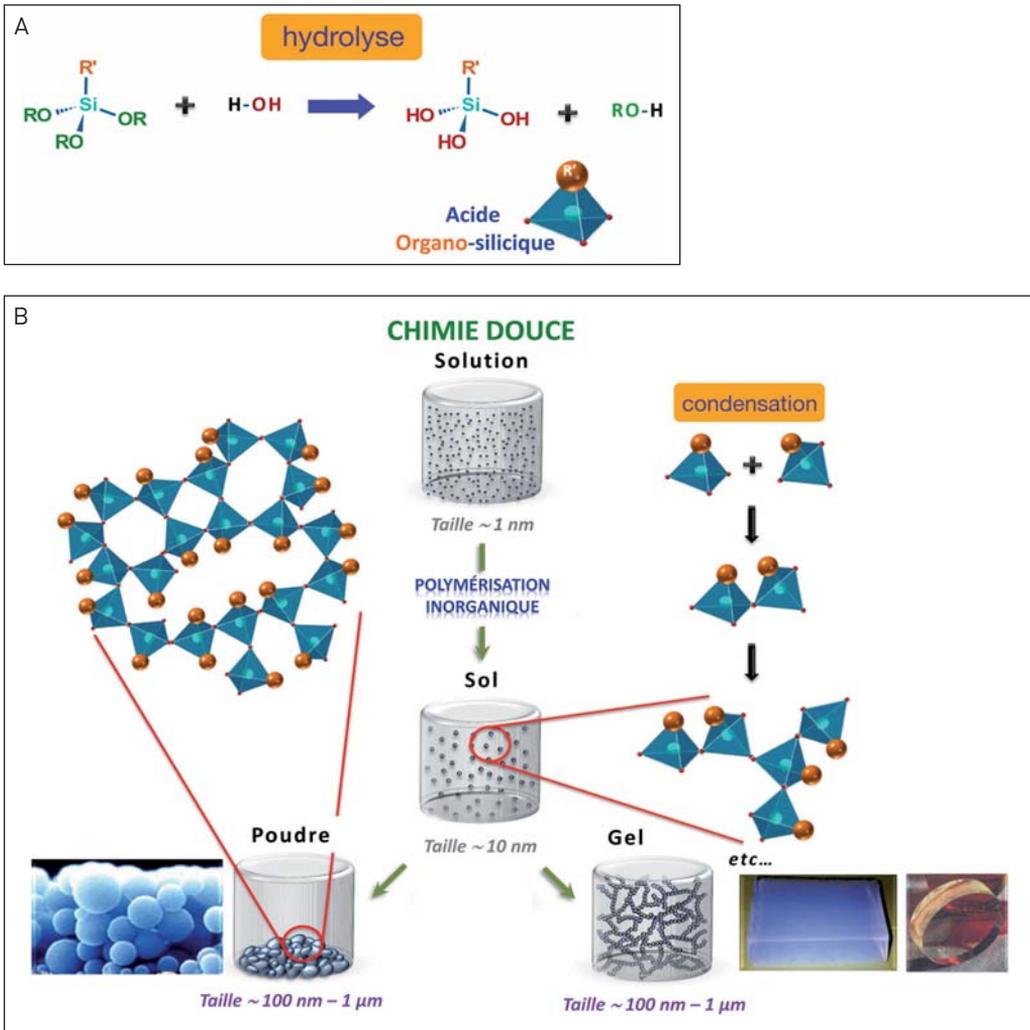


Figure 2

Chimie douce pour la formation de matériaux hybrides par hydrolyse et condensation de systèmes organo-siliciques.

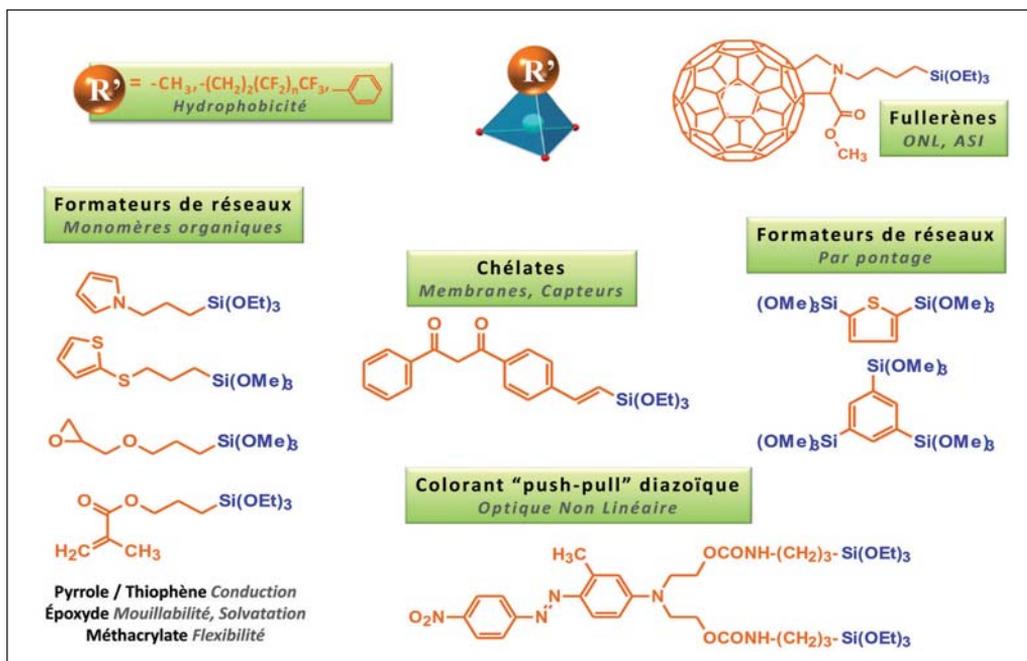
A) Synthèse de précurseurs moléculaires hybrides organo-siliciques par hydrolyse dans l'eau (la partie organique est en orange et la partie minérale (silicique) est en bleu) ; B) polymérisation des précurseurs dans des conditions douces et formation de réseaux, conduisant à des matériaux hybrides organo-siliciques.

applications potentielles de ces polymères hybrides dépendent à la fois de la structure et composition du réseau minéral et de la nature des fonctions organiques R', que l'on peut choisir sur mesure. La **Figure 3** montre quelques exemples de groupements organiques dont la fonctionnalité a été ajustée de manière à répondre à des propriétés spécifiques. Ces fonctions R' peuvent aussi être des frag-

ments biologiques, et la minéralisation doit être dans des conditions où les différentes composantes du système sont compatibles avec le milieu réactionnel, et en particulier le solvant.

Aujourd'hui, le chimiste des matériaux à l'école du vivant utilise trois principales stratégies d'élaboration :

- utiliser simplement le savoir-faire de la nature en



encapsulant une biocomposante dans une matrice minérale pour la stabiliser et la faire travailler avec un meilleur rendement (par exemple utiliser une enzyme comme biocatalyseur). On peut par exemple fabriquer du biodiesel grâce à ces biocatalyseurs à base de lipases encapsulées dans des monolithes de silice hybridée⁸ ;

- suivre une approche biomimétique (partie 2) ou une approche bio-inspirée (partie 3).

8. Brun N. *et coll.* (2012). Enzyme-Based Hybrid Macroporous Foams as Highly Efficient Biocatalysts Obtained through Integrative Chemistry, *Chemistry of Materials*, **22** : 4555-4562 ; Brun N., Babeau-Garcia A., Achard M.-F., Sanchez C., Durand F., Laurent G., Birot M., Deleuze H., Backov R. (2011). Enzyme-Based Biohybrid Foams Designed for Continuous Flow Heterogeneous Catalysis and Biodiesel Production, *Energy Environ. Sci.*, **4** : 2840-2844.

2 Le biomimétisme, ou comment copier la même finalité que celle de la nature

L'exemple le plus connu est celui de la feuille de lotus, que l'eau ne mouille pas. Ce non-mouillage est visualisé par des angles de contact sur les feuilles très élevés, supérieurs à 150° (**Figure 4A**). Cette propriété est le résultat de deux facteurs : une texture micronique particulière, bien agencée et associée à un revêtement hydrophobe (= qui n'aime pas l'eau) (**Figure 4B**).

L'approche biomimétique pour fabriquer un tel matériau hydrophobe consiste à construire d'abord un réseau de plots, par exemple en verre (**Figure 4C**), en ajustant la distance entre les

Figure 3

Les chimistes sont capables de créer de multiples composés hybrides organo-minéraux avec une grande richesse de fonctionnalités organiques R' (en orange), pour conduire à diverses applications : place à l'imagination !

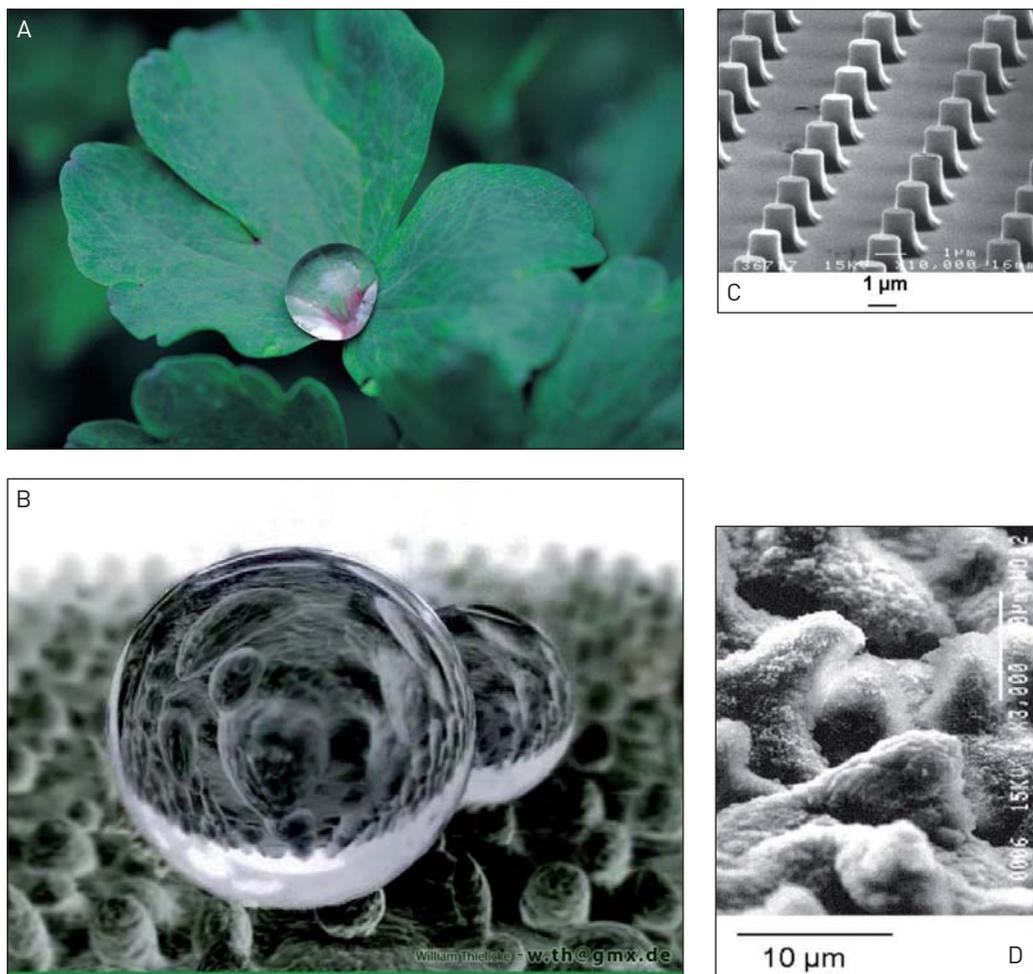


Figure 4

Le biomimétisme : copier un concept pour une finalité identique. Exemple de la feuille de lotus.

A) Les feuilles de lotus ne sont pas mouillées par l'eau, du fait de leurs structures microniques et un revêtement hydrophobe (B, C). Les chimistes savent mimer ces structures avec un réseau de plots (D) en vue de développer des revêtements hydrophobes.

plots à l'échelle micronique afin de copier, même grossièrement, la texture de la feuille de lotus. Ce réseau de plots est ensuite recouvert de molécules organosiliciques $R'Si(OEt)_3$, où R' est une chaîne carbonée fluorée hydrophobe (Figure 5). Les fonctions alcoxyde (OEt) vont réagir avec le verre *via* des réactions d'hydrolyse et de condensation, tandis que la chaîne R' fortement hydrophobe et ne réagissant pas avec le verre va optimiser son

énergie en se positionnant vers l'air.

Ces chaînes fluorées, greffées sur ces verres microtexturés, permettent de réaliser des revêtements biomimétiques hydrophobes qui forment avec l'eau des angles de contact de 160 à 170°, analogues à ceux observés sur les feuilles de lotus, ce qui est énorme comparé à ceux observés sur d'autres surfaces fortement hydrophobes comme celles des poêles en téflon où l'angle de contact n'est que de 107°.

Par ailleurs, la nature du groupe organique R' permet de moduler la fonctionnalité de la couche hybride : s'il contient des groupes hydrophiles comme des groupes amines, on obtient alors une surface hydrophile et des mouillages parfaits.

Le biomimétisme de l'effet lotus trouve des applications intéressantes. Ces verres traités peuvent en effet être utilisés comme pare-brise de voitures, les revêtements hydrophobes ayant des propriétés anti-pluie, tandis que les revêtements hydrophiles permettent d'obtenir des propriétés anti-buée.

3 La bio-inspiration, ou comment utiliser un concept de la nature

Contrairement au biomimétisme, la bio-inspiration ne correspond pas à une copie proche mais au décodage d'un concept de construction utilisé par la nature, et à son extrapolation pour la fabrication de matériaux originaux présentant d'autres propriétés et applications, souvent différentes de celles développées par la nature.

3.1. La carapace de crustacés un beau modèle pour la chimie bio-inspirée

Afin d'illustrer ce que peut être une **approche bio-inspirée**, prenons l'exemple du matériau constituant la cuticule des crustacés tels que le crabe (*Figure 6*). Cette carapace est constituée d'un nanocomposite hybride composé de biopolymères, principalement de la chitine et

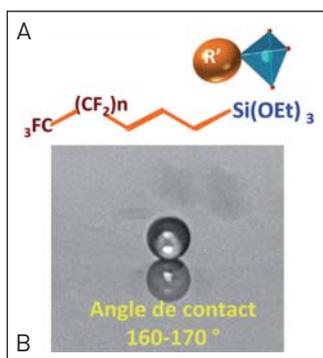


Figure 5

Hybride organo-silicique (partie organique R' , en orange : chaîne carbonée fluorée) pour mimer l'effet lotus.

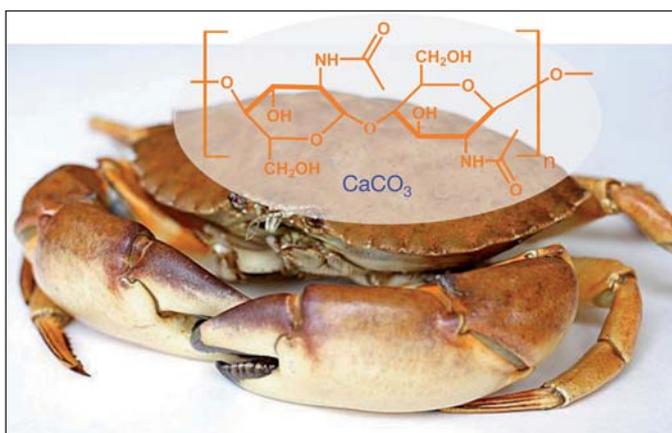


Figure 6

La carapace de crustacés tels que le crabe est un matériau hybride constitué de chitine (partie organique, en orange) et de carbonate de calcium $CaCO_3$ (partie minérale).

de quelques protéines, et de carbonate de calcium $CaCO_3$. La chitine (polyacétylglucosamide), le biopolymère, est produit par les cellules de l'épiderme. Les chaînes de chitine moléculaire s'associent par groupes d'environ vingt, pour former de longues unités cristallines d'un diamètre proche de 2 nm. Ces unités cristallines s'associent avec des protéines pour former des microfibrilles, qui à leur tour s'associent en structures tubulaires fortement anisotropes dont l'assemblage

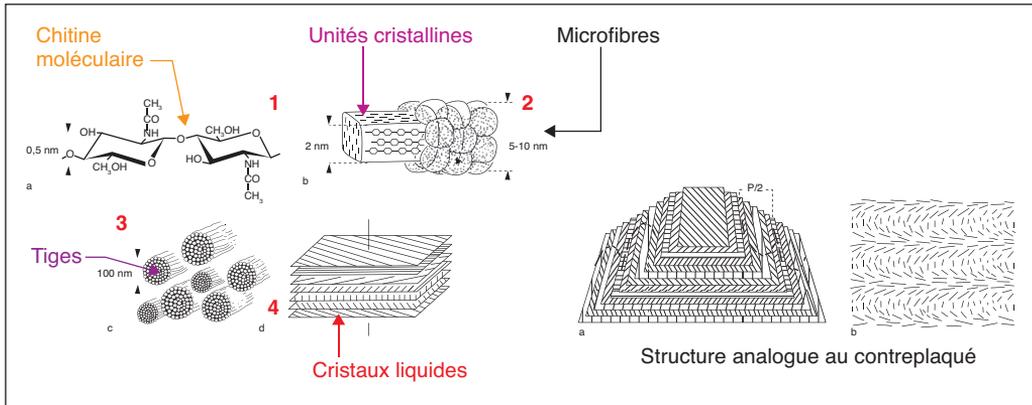


Figure 7

Auto-assemblage et hiérarchisation de l'hybride chitine/ CaCO_3 , en quatre étapes, pour former en contreplaqué : 1) assemblage de 18-25 chaînes de chitine moléculaire en longues unités cristallines de 2 nm diamètre ; 2) formation de microfibrilles de 5-10 nm de diamètre à partir des unités cristallines et de la chitine ; 3) assemblage de microfibrilles en tiges de diamètres 100 nm ; 4) assemblage des tiges sous forme de cristaux liquides.

génère des structures analogues à celles des cristaux liquides^{9,10}.

Les coupes obliques des tissus organiques déminéralisés observées par microscopie électronique mettent en évidence des structures nettement poreuses en forme d'arceaux emboîtés caractéristiques de structures de type contreplaqué, structures issues de l'empilement cristallin des microfibrilles de chitine. La chitine étant porteuse de carbones chiraux, les cristaux liquides obtenus s'organisent en phases cholestériques (arrangement périodique en hélices). C'est donc, à température ambiante, dans ce moule de chitine ou gabarit bio-organique obtenu par auto-assemblage et structuré sous la forme de cristaux liquides cholestériques (Figure 7), qu'à lieu le processus de biominéralisation, la croissance de nanocristaux

de carbonate de calcium conduisant à la formation d'un nanocomposite hybride constituant la carapace des crustacés. La source de calcium vient de l'eau de mer alors que le carbonate est obtenu à partir du gaz carbonique.

Illustrons ce que peut être une démarche bio-inspirée. Reprenons quelques mots-clés de ce processus : température ambiante, auto-assemblage de molécules ou de macromolécules, formation de phase cristalline liquide, processus de minéralisation et obtention d'une phase hybride nano-structurée. À partir de ce nano-composite, dans une seconde étape, une porosité peut être générée par retrait de l'une des composantes, c'est ce que nous voyons en microscopie dans les coupes des tissus déminéralisés (voir la Figure 7).

Nous voyons ici que la déminéralisation conserve le gabarit organique, mais on peut aussi imaginer l'inverse : éliminer la matière organique et garder la matière minérale structurée et poreuse, ce qui va permettre de générer des propriétés très intéressantes.

9. Un cristal liquide est un état de la matière qui combine des propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé.

10. Giraud-Guille M. M., p. 47, dans *Biomimétisme et Matériaux*, C. Sanchez coordinateur, OFTA, Arago 25, Tec et Doc, 2001.

3.2. Le savon forme des cristaux liquides

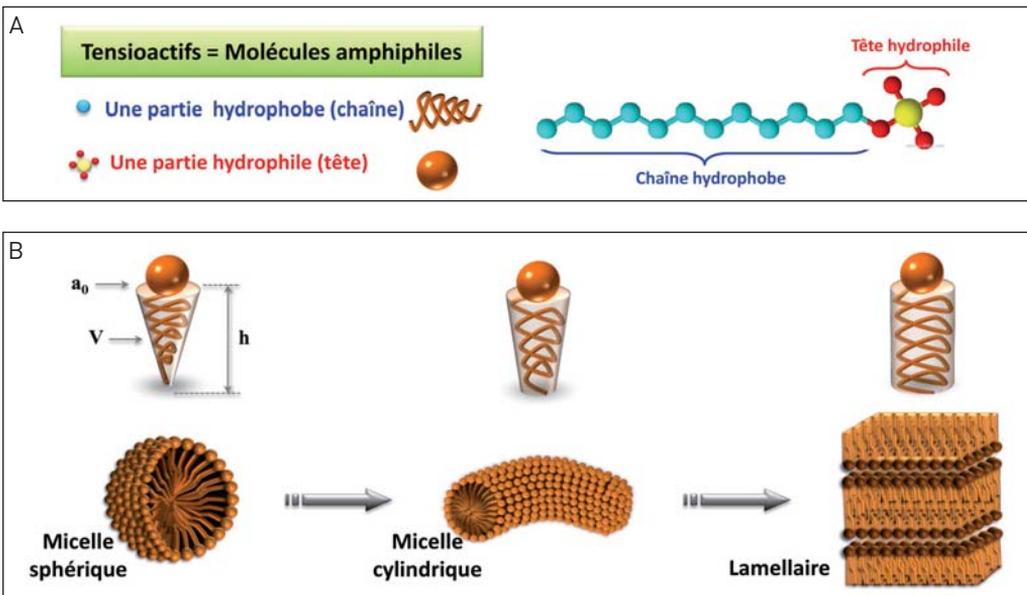
Les molécules les plus simples connues pour leurs propriétés d'auto-assemblage sont les tensioactifs tels que les savons, qui forment dans l'eau des micelles qui emprisonnent les graisses et permettent ainsi leur élimination. Un savon est une molécule amphiphile qui possède une partie qui aime l'eau, la tête polaire, et une partie qui n'aime pas l'eau mais qui aime la graisse/l'huile, la queue organique hydrocarbonée (Figure 8A). Ces molécules amphiphiles, en fonction de leurs structures, des surfaces et volumes occupés par la tête polaire et la queue non polaire, et de la concentration, s'auto-assemblent en agrégats micellaires qui exposent les têtes polaires vers l'eau, évitant le contact entre l'eau et la chaîne hydrophobe. Ces agrégats peuvent

être sphériques, cylindriques, ou organisés sous la forme de structures cristal liquide bi- ou tri-dimensionnelles, lamellaires, hexagonales, cubiques, bi-continues... (Figure 8B). Par exemple lorsque la concentration augmente, les micelles cylindriques se rapprochent et s'auto-assemblent pour former des phases cristal liquide de structure hexagonale (Figure 9). C'est un phénomène bien connu de tous, et que l'on observe lorsque l'on force l'assemblage d'objets allongés. Une image qui nous est familière est celle de troncs d'arbres localement organisés flottant sur un plan d'eau (Figure 10). Nous possédons donc le premier élément du puzzle, « le gabarit organique » structuré en forme de cristaux liquides hexagonaux par exemple.

La seconde étape va donc consister à coupler ces phases cristal liquide avec

Figure 8

A) Les molécules amphiphiles sont constituées d'une chaîne hydrophobe et d'une tête hydrophile ; B) selon leur géométrie et leur concentration, ces tensioactifs s'auto-assemblent en différentes formes possibles de micelles.



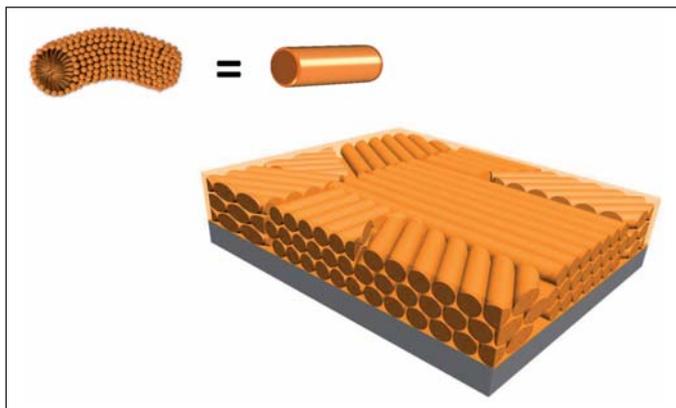


Figure 9

Organisation de micelles cylindriques en phase hexagonale de cristaux liquides.

Ces mésophases (intermédiaire entre liquide isotrope et solide cristallin) organiques vont servir de « gabarit (ou moule) supramoléculaire » dans lesquels une minéralisation peut avoir lieu.



Figure 10

Flottage du bois près de Port Gentil (Gabon), province Ogooué-Maritime.

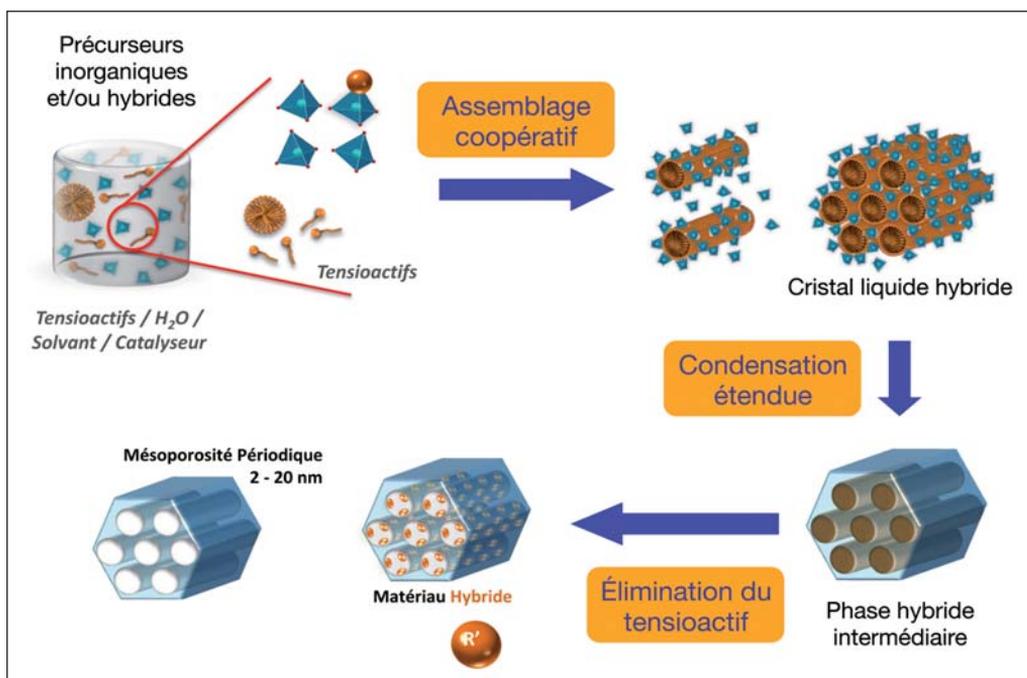
un processus de minéralisation par précipitation ou polycondensation.

3.3. Des matériaux mésoporeux bio-inspirés

C'est un mode de construction analogue qui est utilisé dans la synthèse des matériaux mésoporeux nanostructurés, découverts dans les années

1990¹¹. Détaillons rapidement quelques-unes des étapes de ce mode de synthèse. La mise en contact de précurseurs moléculaires de type alcoxyde et de tensioactifs (de savons) conduit, *via* un processus d'auto-assemblage coopératif, à la formation de cristaux liquides hybrides (**Figure 11**). La polymérisation minérale se développe à l'interface située entre les têtes polaires des molécules de savons constituant les micelles et l'eau. Cette minéralisation autour des micelles cylindriques conduit à l'obtention d'une phase hybride intermédiaire de structure bien définie, hexagonale dans l'exemple qui est illustré. Cette phase est composée d'un cœur mou constitué des micelles et d'une enveloppe continue qui durcit grâce à la polymérisation minérale. Dans une seconde étape, les micelles de savon peuvent être éliminées par simple lavage, révélant ainsi une porosité parfaitement calibrée emprisonnée par la charpente minérale. La taille des pores peut être calibrée entre de 2 à 20 nm et correspond environ au diamètre des micelles qui lui-même dépend de la taille de la molécule de savon ou plus généralement de la taille de la molécule ou macromolécule amphiphile sélectionnée pour construire le matériau. La phase finale obtenue peut être entièrement minérale, de la silice ou un oxyde métallique par exemple. Par contre, il suffit de changer la structure moléculaire

11. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda et C. Kato (1990) et C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli et J.S. Beck (1992).



laire du précurseur de départ, en prenant par exemple, un organosilane porteur d'une composante organique sélectionnée, et l'on obtient un matériau mésoporeux hybride. Les structures résultantes étant périodiques avec une alternance de matière et de trous, les matériaux obtenus diffractent les rayonnements dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la périodicité. Par conséquent ces matériaux, soumis à un rayonnement X, présenteront des diffractogrammes caractéristiques de la structure obtenue soit hexagonale, cubique, quadratique etc. La caractérisation des matériaux mésoporeux est souvent complétée par des isothermes d'adsorption de gaz et d'observations par microscopie électronique en transmission. Ces stratégies permettent d'accéder à une

grande diversité de structures qui présentent des réseaux poreux avec des connectivités différentes¹².

Ces systèmes mésoporeux périodiques et bien organisés présentent des surfaces intéressantes. Ces surfaces peuvent selon les précurseurs de départ être totalement minérales ou partiellement fonctionnalisées avec n'importe quel type de fonction organique R', comme celles présentées en exemple dans la **Figure 3**.

La périodicité à l'échelle nanométrique de ces réseaux poreux peut être caractérisée

12. *Chimie des matériaux hybrides*, dans *Chimie des matériaux hybrides*, Paris, Collège de France/Fayard (« Leçons inaugurales », 218), 2012 [En ligne], mis en ligne le 18 avril 2012, consulté le 02 mai 2012. URL : <http://lecons-cdf.revues.org/493> ; DOI : 10.4000/lecons-cdf.493).

Figure 11

Processus de formation de mésophases hybrides dans les matériaux mésoporeux.

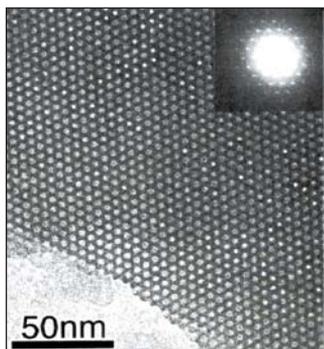


Figure 12

Vue d'un matériau mésoporeux par microscopie électronique : ce qui est plein apparaît en noir et ce qui est vide apparaît en blanc.

Figure 13

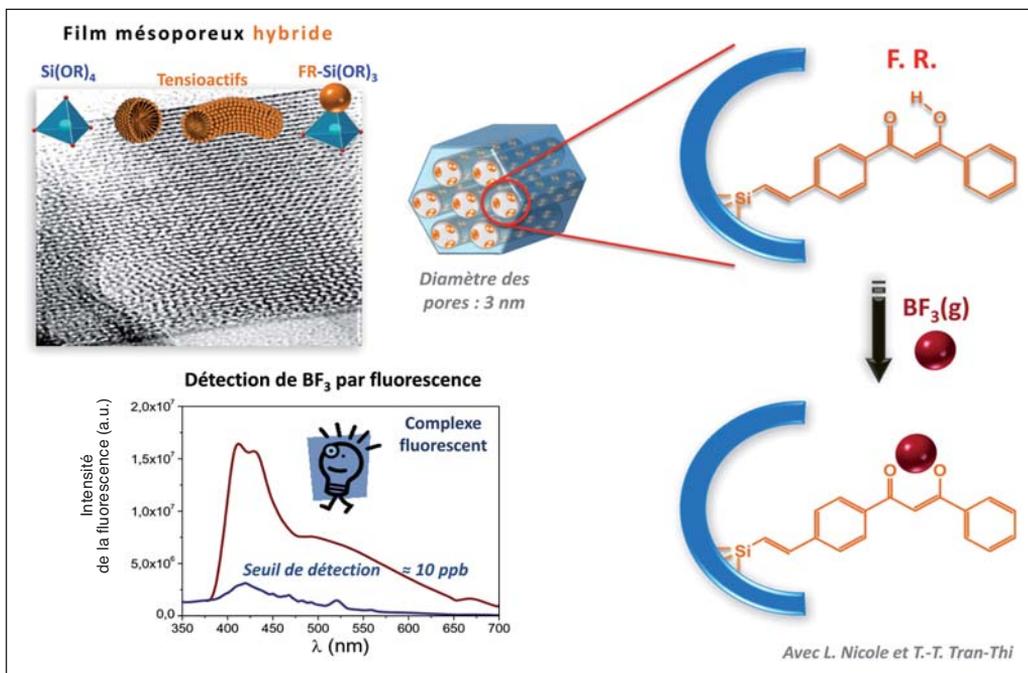
Utilisation d'un hybride mésoporeux comme capteur de molécules toxiques (BF_3).

par diffraction des rayons X, et mieux encore par microscopie électronique (Figure 12). Les clichés de microscopie mettent clairement en évidence les structures régulières de mésopores (en clair) et de matière (en noir) (Figure 12).

À partir du moment où l'on crée des matériaux fortement divisés, que ce soit sous forme de petites particules nanométriques ou de solides nanoporeux, on génère de grandes surfaces et l'on exalte leur réactivité. Ces matériaux mésoporeux trouvent ainsi des applications dans de nombreux domaines tels que les membranes, les catalyseurs, les capteurs ou encore les absorbeurs.

Un exemple d'application peut être trouvé dans des hybrides mésoporeux organo-minéraux dont la composante organique peut servir de capteur. La

Fonction de Reconnaissance sélectionnée (notée FR) est une β -dicétone aromatique (Figure 13), choisie pour être un complexant sélectif du trifluorure de bore BF_3 , un gaz très toxique utilisé dans l'industrie micro-électronique, et qu'il est intéressant de pouvoir détecter pour des raisons de sécurité. Cette fonction de reconnaissance est tout d'abord greffée au précurseur. Après polycondensation de ce précurseur hybride en présence de micelles, puis lavage du savon, on obtient une réplique sous forme de film de silice hybride dont la structure mésoporeuse est illustrée par ce cliché de microscopie électronique. Ce matériau contient les fonctions de reconnaissance dans des pores de 3 nm de diamètre. À l'intérieur de cette porosité, les greffons hôtes sont prêts à accueillir la molécule invitée que l'on souhaite détecter. Dans le



cas présent, cette β -dicétone aromatique va émettre une information mesurable, une luminescence très nette, dès que le complexe fluoroboré se forme par réaction de la fonction de reconnaissance avec BF_3 . Cette méthode simple permet, *via* le choix d'une fonction de reconnaissance adaptée au polluant ciblé, d'élaborer des capteurs optiques, sélectifs et très sensibles avec un seuil de détection de l'ordre de 10 ppb. Ce seuil de détection est suffisamment faible pour que cet ensemble constitue un capteur capable de détecter BF_3 à des concentrations inférieures au seuil de toxicité.

Les matériaux mésoporeux peuvent servir à bien d'autres applications. Par exemple, ceux qui ne comportent que des parties minérales résistent à des températures plus élevées. En particulier les matériaux mésoporeux à base d'oxyde de titane sont très connus et très utilisés. L'oxyde de titane est un semi-conducteur : on peut y générer des porteurs de charge par irradiation par un rayonnement électromagnétique dans les longueurs d'onde se situant dans la partie ultraviolette du spectre visible. Les porteurs de charge photogénérés sont très réactifs et peuvent conduire à des réactions d'oxydo-réduction ayant des applications intéressantes pour la dépollution¹³. Ce pouvoir photo-oxydant trouve aussi des applications dans

13. Voir aussi l'ouvrage *La chimie et l'habitat*, chapitre de M. J. Ledoux (sur la photocatalyse pour dépolluer l'air), coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2011.

les systèmes anti-salissures et anti-bactéries.

Citons par ailleurs l'exemple des vitrages autonettoyants de l'Opéra de Pékin. Ils sont à base d'oxyde de titane, non mésoporeux organisés dans ce cas, mais ont été mis en œuvre grâce aux méthodes de la chimie douce (Figure 14).

Enfin, notons que de nombreux matériaux du vivant présentent des structures poreuses hiérarchiques et multifonctionnelles. Un exemple est celui des diatomées, ces algues unicellulaires protégées par une coquille de silice présentant des porosités à plusieurs échelles (Figure 15). C'est le couplage de toutes ces fonctionnalités et de la structure hiérarchique qui permet souvent d'optimiser les propriétés d'usage des matériaux du vivant. En s'inspirant de ces



Figure 14

Vitrages autonettoyants du grand théâtre national de Pékin.

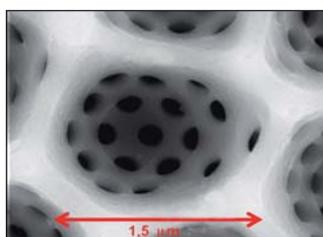


Figure 15

La porosité à plusieurs échelles des frustules des diatomées. Les matériaux du vivant présentent des structures hiérarchiques et multifonctionnelles.

stratégies, des matériaux très originaux et de nouvelles applications devraient voir le jour.

4 Coupler la chimie et l'ingénierie pour préparer des nanocomposites hybrides organo-minéraux à structures hiérarchiques

Les propriétés d'usage d'un matériau résultent fortement du couplage entre les propriétés chimiques de ses composants et l'ingénierie de sa fabrication.

Prenons le cas de la silice SiO_2 : le sable des dunes, les cristaux de silice, les vitrages et les diatomées correspondent tous au même composé, et pourtant les propriétés d'usage en sont fort différentes (Figure 16).

Le couplage entre la chimie et les procédés est une stratégie d'élaboration de matériaux efficace permettant d'accéder à des matériaux hybrides ou minéraux à structures hiérarchiques. Pour une même

chimie basée sur une minéralisation par chimie douce couplée à un processus d'auto-assemblage, on peut obtenir des structures poreuses hiérarchiques très différentes selon que l'on utilise un procédé lithographique, un dépôt de films, un procédé basé sur une microémulsion, un procédé aérosol, ou un procédé basé sur l'impression jet d'encre (Figure 17). Dans ce dernier cas, on crée ainsi un système de plots, et à l'intérieur de ces derniers, la matière présente une organisation mésoporeuse à une toute petite échelle. Si l'on fonctionnalise différemment les plots, on pourra fabriquer des capteurs ou des nez artificiels avec des fonctionnalités complémentaires.

On peut aussi coupler cette chimie douce en présence d'auto-assemblages bio-inspirés avec un procédé d'extrusion électro-assisté pour obtenir des matériaux sous forme de fibres ; le mur de la fibre sera alors lui-même mésoporeux, méso-organisé et fonctionnel.

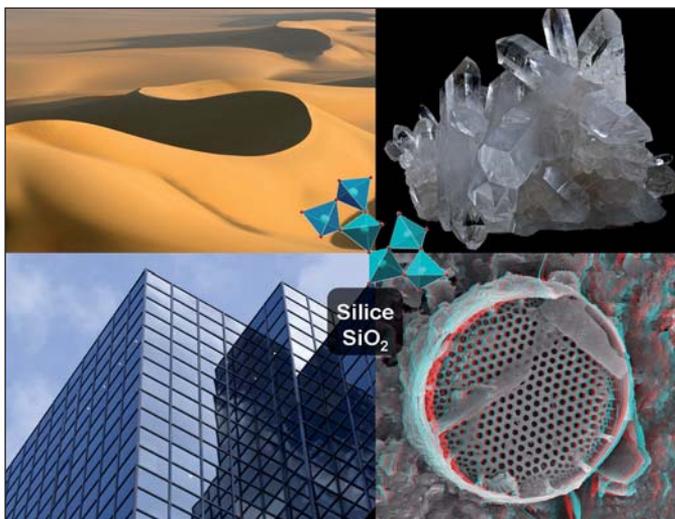


Figure 16

La silice dans ses formes multiples : sable, cristaux de quartz, vitrages, diatomées.

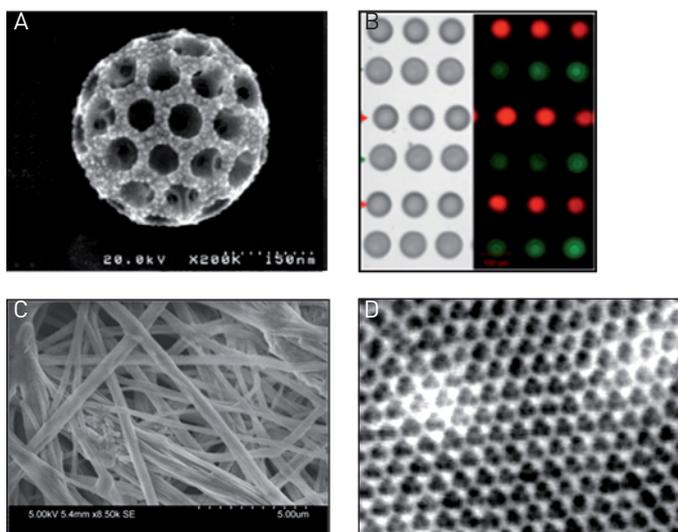


Figure 17

Le couplage de la chimie et des procédés permet, à partir d'un même processus, d'obtenir des structures très diverses. A) Procédé aérosol ; B) impression jet d'encre ; C) fibres par extrusion électro-assistée ; D) dépôt de films par trempage, centrifugation...

Les matériaux hybrides : de l'imagination de la nature à l'imagination du chimiste...

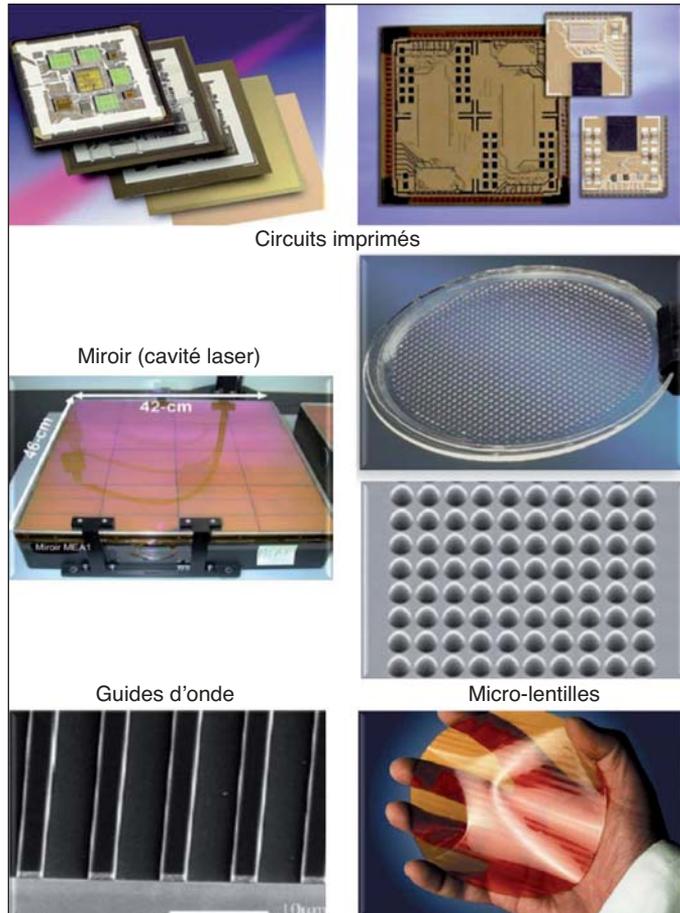
Aujourd'hui, la chimie douce bio-inspirée a donné naissance à de nombreux nouveaux matériaux hybrides et nanocomposites organo-minéraux présentant des applications dans des domaines très diversifiés¹⁴. Certains sont encore sous forme de prototypes, d'autres sont déjà sur le marché, beaucoup sont encore à découvrir.

Il en existe déjà un grand nombre dans les domaines de l'automobile, de l'emballage, des textiles et du bâtiment. La **Figure 18** montre quelques exemples dans les domaines de la micro-électronique, de la micro-optique et de la photonique. De même, un grand nombre de matériaux hybrides sont développés dans le domaine des revêtements fonctionnels anti-salissure, anti-rayure, anti-reflet, anti-corrosion

14. Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. (2011). Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials : from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.*, **40** : 696-753.

Figure 18

Application des matériaux hybrides et nanocomposites organo-minéraux en micro-électronique, micro-optique et photonique.



(**Figure 19**), et l'on trouve aussi déjà un grand nombre de matériaux commerciaux dans le domaine de l'environnement (**Figure 20**). Des applications commencent à naître dans le domaine de l'énergie, et d'ailleurs il existe déjà un certain nombre de prototypes utilisés pour les cellules photovoltaïques et les piles à combustible (**Figure 21**). Pour terminer, parmi les applications médicales et paramédicales les plus nombreuses concernent aujourd'hui les implants et résines dentaires, l'imagerie et la cosmétique (**Figure 22**). Les résines dentaires hybrides sont par exemple plus efficaces car mécaniquement plus robustes et moins toxiques que les implants précédents à base de polymères



Figure 19

Application des matériaux hybrides et nanocomposites organo-minéraux dans des revêtements fonctionnels : anti-corrosion, anti-salissure, anti-rayure, auto-nettoyants, anti-reflets et décoratifs.

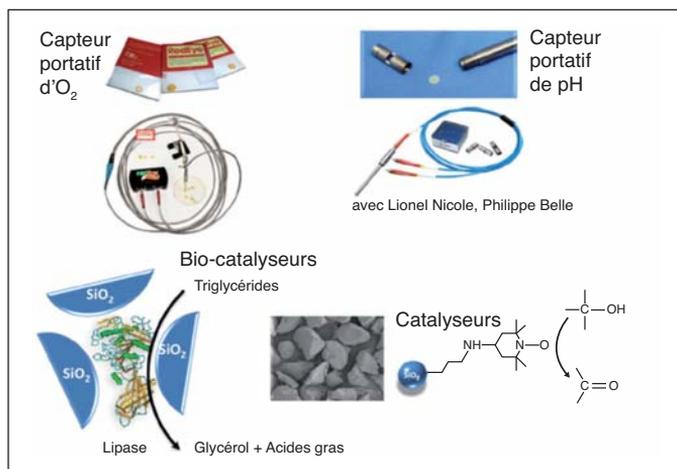


Figure 20

Application des matériaux hybrides et nanocomposites organo-minéraux dans l'environnement : capteurs, catalyses, membranes, adsorbants.

car elles évitent le relargage de monomères. Les vecteurs thérapeutiques n'en sont encore qu'aux premiers balbutiements, mais c'est un champ d'investigation et d'application en plein développement. Aujourd'hui, il semble que les possibilités offertes par les nano-cargos poreux hybrides

Figure 21

Application des matériaux hybrides et nanocomposites organo-minéraux dans l'énergie : piles à combustible, cellules photovoltaïques, batteries...

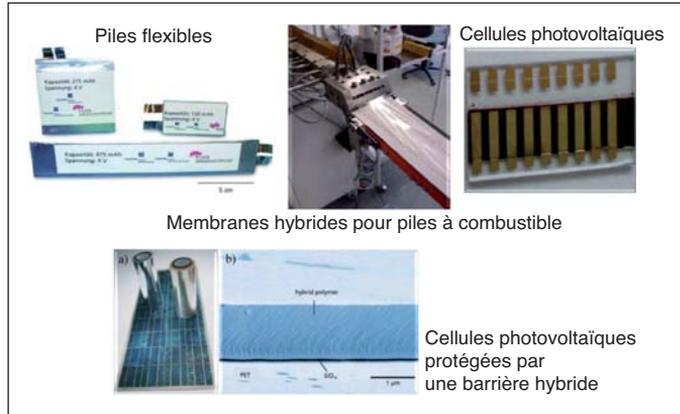
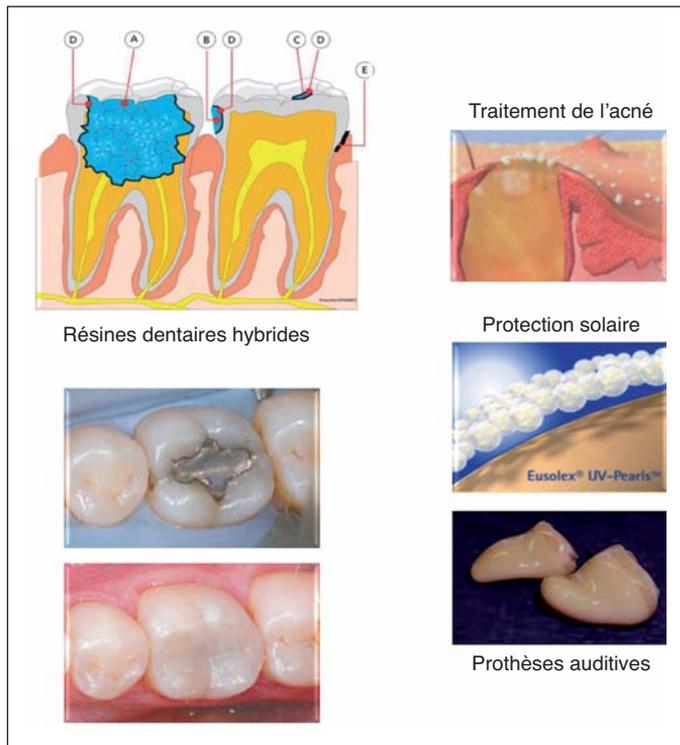


Figure 22

Application des matériaux hybrides et nanocomposites organo-minéraux dans la santé et la cosmétique : implants, imagerie, prothèses, vecteurs thérapeutiques, ciments dentaires, protection solaire, traitement anti-acnéé...



et fonctionnalisés doivent permettre de coupler : ciblage, furtivité, imagerie, radiothérapie ciblée, traitements thermiques et chimiques. Dans le futur, un seul vecteur intelligent permettra d'accéder à ce large ensemble de fonctionnalités. L'ensemble des stratégies couplant chimie douce, chimie supramoléculaire, hybridation

organo-minérale ou bio-minérale, physico-chimie au sens large avec ses composantes matière molle, étude des processus dynamiques et diffusionnels et l'ingénierie des procédés, sont à la base d'un fort courant de recherche et de pensée qui donne naissance à une chimie dite « intégrative » bio-inspirée. Cette chimie intégrative nourrit déjà une branche innovante de la science des matériaux, et ce domaine émergent et fortement multidisciplinaire ira très probablement bien au-delà d'une simple intégration et d'une simple somme, aussi bien au niveau des architectures accessibles que des propriétés et des applications résultantes. Le champ des applications à découvrir est encore vaste, voire infini, tant que la nature continuera à livrer ses secrets, tant que le chimiste aura de l'imagination et saura écouter la nature...

Crédits photographiques

Fig. 1A : TGV Shikansen : Licence CC-BY-SA-2.0, Kimon Berlin.

Fig. 1B : martin pêcheur : Licence CC-BY-SA-2.0, Charles Lam.

Fig. 1C : bionic de Mercedes : Licence CC-BY-SA-2.0, Ryan Somma.

Fig. 1D : papillon morpho bleu : Licence CC-BY-SA-3.0, Gregory Phillips.

Fig. 1E : Licence CC-BY-SA-3.0, Alberto Salguero.

Fig. 2 : d'après : C. Sanchez et L. Nicole, « Chimie des matériaux hybrides », dans *Chimie des matériaux hybrides*, Paris, Collège de France/Fayard [« Leçons inaugurales », no 218], 2012 [en ligne], mis en ligne le 18 avril 2012, <http://lecons-cdf.revues.org/493>; DOI : 10.4000/lecons-cdf.493.

Fig. 3 : image du Laboratoire de Chimie de la matière condensée de Paris.

Fig. 4A : Suez Environnement.

Fig. 4B : Licence CC-BY-SA-3.0, William Thielicke.

Fig 5 : d'après : Sanchez C., Arribart H., Giraud-Guille M. M. (2005). *Biomimeticism and bio-inspiration as Tools for the design of innovative materials and systems*, dans *Nature Materials*, Vol. 4, avril 2005 ; Bico J., Marzolin C., Quéré D. (1999), Pearls drops, *Europhys. Lett.*, **47** : 220-226.

Fig. 7 : d'après : Giraud-Guille M. M, p. 47, dans *Biomimétisme et Maté-*

riaux, C. Sanchez coordinateur, OFTA, Arago 25, ED Tec et Doc, Paris 2001.

Figs. 8 et 9 : d'après L. Nicole et C. Sanchez.

Fig. 10 : Photo : Yann Arthus-Bertrand.

Figs. 11 et 12 : L. Nicole et C. Sanchez d'après : Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C. (1990). The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **63** : 988-992 ; Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359** : 710-712.

Fig. 13 : source : Banet P., Legagneux L., Hesemann P., Moreau J., Nicole L., Quach A., Sanchez C., Tran-Thi T.-H., *Sens. Actuators, B*, DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.103.

Fig. 14 : Licence CC-BY-2.0, Hui Lan from Beijing, China.

Fig. 16B : Licence CC-BY-3.0, Didier Descouens.

Fig. 16D : CNRS Photothèque - COT Didier, UMR5635 - Institut Européen des membranes (I.E.M.) - Montpellier.

Fig. 17 : A) Boissière C., Grosso D., Chaumonnot A., Nicole L., Sanchez C. (2011). Aerosol Route

to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Porous Materials, *Adv. Mater.*, **23** : 599-623 ; B) De Los Cobos O., Lejeune M., Colas M., Rossignol F., Akil H., Lalloue F., Carrion C., Boissière C., Ribot F., Sanchez C., Cattoen X., Wong Chi Man M., Durand J.-O. Functional silica-based sensors by combination of ink-jet printing, EISA and click chemistry, *Biosensors* 2012, 15-18 Mai 2012, Cancún, Mexico ; C) Maneerathana *et coll.* (2012). *Adv. Func. Mater.* ; D) reprinted with permission from Sanchez C., Boissière C., Grosso D., Laberty C., Nicole L. (2008). Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity, *Chem. Mater.*, **20** : 682-737. Copyright (2012) American Chemical Society.

Fig. 18 : Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M. (2005). Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Materials, *J. Mater. Chem.*, **15** : 3559-3592. Reproduced with permission of The Royal Society of Chemistry.

Figs. 19, 20, 21 et 22 : Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. (2011). Applications of Advanced Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials: from Laboratory to Market, *Chemical Society Reviews*, **40** : 696-753. Reproduced with permission of The Royal Society of Chemistry.